

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年10月6日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/092981 A1

(51) 国際特許分類⁷:
C08F 4/40, 8/00, C08L 71/02

C08L 63/00,

(74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/005510

(22) 国際出願日: 2005年3月25日 (25.03.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-092556 2004年3月26日 (26.03.2004) JP

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡田 賢治 (OKADA, Kenji) [JP/JP]; 〒6570036 兵庫県神戸市灘区桜口町5丁目3-3-201 Hyogo (JP). 中川 佳樹 (NAKAGAWA, Yoshiki) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ大阪工場内 Osaka (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION CURABLE BY BOTH FREE-RADICAL PHOTOCURING AND CATIONIC PHOTOCURING

A1

(54) 発明の名称: 光ラジカル硬化／光カチオン硬化併用硬化性組成物

(57) Abstract: A curable composition which has a low viscosity and gives a satisfactory cured rubber. It is a composition curable by both free-radical photocuring and cationic photocuring which comprises as essential components the following ingredients (A), (B), (C), and (D). (A) A vinyl polymer having two or more acryloyl or other groups per molecule, the acryloyl or other groups being present at one or more molecular ends. (B) An epoxy compound and/or an oxacetane compound. (C) A free-radical photopolymerization initiator. (D) A cationic photopolymerization initiator.

(57) 要約: 本発明の目的は、粘度が低く、かつ良好なゴム硬化物を与える硬化性組成物を提供することである。本発明は、下記(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分を必須成分とする光ラジカル硬化／光カチオン硬化併用硬化性組成物である。(A) アクリロイル基等を1分子あたり2個以上有し、かつ、前記アクリロイル基等を1個以上の分子末端に有するビニル系重合体。(B) エポキシ化合物および／またはオキセタン化合物。(C) 光ラジカル性重合開始剤。(D) 光カチオン性重合開始剤。

WO 2005/092981 A1

明 細 書

光ラジカル硬化／光カチオン硬化併用硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、光ラジカル硬化／光カチオン硬化併用硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、分子末端に(メタ)アクリロイル系基を有するビニル重合体およびエポキシ化合物またはオキセタン化合物を必須成分とする光ラジカル硬化／光カチオン硬化併用硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] アクリルゴムは、その耐熱性、耐油性などの特徴から、自動車のエンジン周りを中心とした機能部品、保安部品などとして使用されている。

[0003] しかし、アクリルゴムを硬化させる場合、充填剤や加硫剤などの配合剤の混練り時にロールに付着したり、シーティング時に平滑になりにくかったり、あるいは成形時に非流動性であるなどの加工性のわるさと加硫速度の遅さ、あるいは長時間のポストキュアが必要であるなど、硬化性のわるさに問題がある。また、シールとして用いる場合の信頼性、フランジ面の精密加工の必要性など問題も多い。

[0004] 加工性や硬化性を向上させたものも報告されているが(特許文献1)、速硬化が可能な光硬化が可能で、生産性を向上させることができるものではない。

[0005] 硬化物のゴム弾性・伸びを充分に得るために、架橋点間分子量の大きいポリマー設計が必要となる。本発明者らは、これまでに、主鎖をリビングラジカル重合により得られるアクリル重合体とし、その末端に(メタ)アクリロイル基を有する重合体について報告している(特許文献2、3)。

[0006] しかし、分子量の大きい重合体は粘度が高く、作業性に劣ることが懸念されていた。また、強度が充分でないアクリル重合体にアエロジルなどの補強性フィラーを添加すると、さらに粘度が高くなるという問題を有している。

[0007] 光ラジカル重合と光カチオン重合との併用に関する技術に関して、これまでに報告されているが(特許文献4、5)、アクリル重合体を主鎖とするものはなく、耐熱性・耐候性・耐油性などのバランスのとれた材料の記載はなかった。

特許文献1:特開2000—154370号公報

特許文献2:特開2000—72816号公報

特許文献3:特開2000—95826号公報

特許文献4:特開平5—117592号公報

特許文献5:特開平8—143755号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

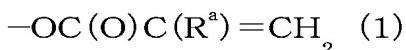
[0008] 本発明は、耐熱性、耐侯性、耐油性などのビニル系重合体、たとえばアクリル重合体の特徴をいかし、低粘度で、硬化させた際の強度特性に優れる硬化性組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、以下の構成からなる新規な光ラジカル硬化／光カチオン硬化併用硬化性組成物に関する。

(1) 下記(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を必須成分とすることを特徴とする光ラジカル硬化／光カチオン硬化併用硬化性組成物。

(A)一般式(1):



(式中、R^aは水素原子または炭素数1～20の有機基を表わす)

で表わされる基を1分子あたり2個以上有し、かつ、前記一般式(1)で表される基を1個以上の分子末端に有するビニル系重合体。

(B)エポキシ化合物および／またはオキセタン化合物。

(C)光ラジカル性重合開始剤。

(D)光カチオン性重合開始剤。

(2) (A)成分の主鎖を構成するビニル系モノマーは、(メタ)アクリル系モノマーを主成分とする(1)記載の硬化性組成物。

(3) (A)成分の主鎖を構成するビニル系モノマーは、アクリル酸エステル系モノマーを主成分とする(1)～(2)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(4) (A)成分の主鎖を構成するビニル系モノマーは、アクリル酸ブチル、アクリル酸エ

チルおよび2-メキシエチルアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも2つを含む
(1)～(3)のいずれかに記載の硬化性組成物。

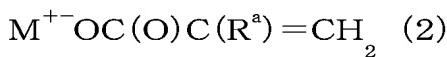
(5) R^aが水素原子または炭素数1～20の炭化水素基である(1)～(4)のいずれかに
記載の硬化性組成物。

(6) R^aが水素原子またはメチル基である(5)記載の硬化性組成物。

(7) (A)成分が、

分子末端にハロゲン基を有するビニル系重合体に、

一般式(2)：



(式中、R^aは水素原子または炭素数1～20の有機基、M⁺はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオンを表わす)

で示される化合物を反応させること

により製造される(1)～(6)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(8) 分子末端にハロゲン基を有するビニル系重合体が、一般式(3)：



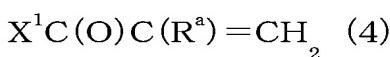
(式中、R¹、R²はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表わす)

で示される基を有する(7)記載の硬化性組成物。

(9) (A)成分が、

分子末端に水酸基を有するビニル系重合体に、

一般式(4)：



(式中、R^aは水素原子または炭素数1～20の有機基、X¹は塩素原子、臭素原子または水酸基を表わす)

で示される化合物を反応させること

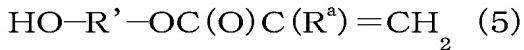
により製造される(1)～(6)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(10) (A)成分が、

(1) 分子末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応さ

せ、

(2) 残存イソシアネート基と一般式(5)：



(式中、 R^{a} は水素原子または炭素数1～20の有機基、 R' は炭素数2～20の2価の有機基を表わす)

で示される化合物と反応させること

により製造される(1)～(6)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(11) (A)成分の主鎖が、ビニル系モノマーのリビングラジカル重合により製造される(1)～(10)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(12) リビングラジカル重合が原子移動ラジカル重合である(11)記載の硬化性組成物。

(13) 原子移動ラジカル重合の触媒である遷移金属錯体が、銅、ニッケル、ルテニウムまたは鉄の錯体より選ばれる(12)記載の硬化性組成物。

(14) 遷移金属錯体が銅の錯体である(13)記載の硬化性組成物。

(15) (A)成分の主鎖が、連鎖移動剤を用いたビニル系モノマーの重合により製造される(1)～(10)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(16) (A)成分の数平均分子量が3000以上である(1)～(15)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(17) (A)成分のビニル系重合体が、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比の値が1.8未満である(1)～(16)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(18) ラジカル重合性の基を有する、モノマーおよび(または)オリゴマーを含有する(1)～(17)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(19) アニオン重合性の基を有する、モノマーおよび(または)オリゴマーを含有する(1)～(18)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(20) (メタ)アクリロイル系基を有する、モノマーおよび(または)オリゴマーを含有する(18)～(19)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(21) (メタ)アクリロイル系基を有し、さらに数平均分子量が5000以下である、モノマ

ーおよび(または)オリゴマーを含有する(20)記載の硬化性組成物。

(22) (B)成分のエポキシ化合物および／またはオキセタン化合物が芳香環を有さない(1)～(21)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(23)さらに(E)分子中にエポキシ基と(メタ)アクリロイル基の両方を有する化合物を含有する(1)～(22)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(24) (E)成分がグリシジルメタクリレートである(23)記載の硬化性組成物。

発明の効果

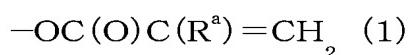
[0010] 本発明の光ラジカル硬化／光カチオン硬化併用硬化性組成物を使用することにより、耐熱性、耐候性、耐油性などのアクリル重合体の特徴を有し、低粘度で、硬化させた際の強度特性に優れる硬化性組成物を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下に本発明の光ラジカル硬化／光カチオン硬化併用硬化性組成物について述べる。

<(A)成分>

(A)成分は、一般式(1)：



(式中、 R^{a} は水素原子または炭素数1～20の有機基を表わす)

で表わされる基を1分子あたり2個以上有し、かつ、上記一般式(1)で表される基を1個以上の分子末端に有するビニル系重合体である。

[0012] (A)成分における一般式(1)で表わされる基((メタ)アクリロイル系基)の数は、架橋させるという観点から1分子あたり2個以上であるが、好ましくは2～3個、より好ましくは2個である。なお、(A)成分を製造する際には、現実には副反応が起こるため、製造されたビニル系重合体混合物中の上記一般式(1)で表される基の個数の平均値が2未満になることがある。しかし、本発明では、実際に製造されるビニル系重合体の混合物については、その混合物中の上記一般式(1)で表される基の個数の平均値が1.1以上である場合は、この混合物を(A)成分ということができる。

[0013] また、架橋させるという観点から、上記(メタ)アクリロイル系基の個数の平均値は、1分子あたり1.5以上であることが好ましい。

- [0014] 該(メタ)アクリロイル系基の少なくとも1個は分子末端に存在するものであるが、他の(メタ)アクリロイル系基の位置は特に限定するわけではないが、架橋点間分子量を大きくすることでゴム弾性を得るという観点から、ビニル系重合体のもう一方の分子末端に存在することが好ましい。
- [0015] (メタ)アクリロイル系基中のR^aは、水素原子または炭素数1～20の有機基を表わし、好ましくは水素原子または炭素数1～20の炭化水素基である。
- [0016] 前記炭素数1～20の有機基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、ニトリル基などがあげられ、これらは水酸基などの置換基を有していてもよい。
- [0017] 前記炭素数1～20のアルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基など、炭素数6～20のアリール基としては、たとえばフェニル基、ナフチル基など、炭素数7～20のアラルキル基としては、たとえばベンジル基、フェニルエチル基などがあげられる。
- [0018] R^aの具体例としては、たとえば-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)_nCH₃(nは2～19の整数を表わす)、-C₆H₅、-CH₂OH、-CNなどがあげられ、好ましくは-H、-CH₃である。
- [0019] (A)成分の主鎖を構成するビニル系モノマーにはとくに限定はなく、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイ

ド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-ペーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-ペーフルオロエチル-2-ペーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-ペーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸ペーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジペーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸2-ペーフルオロメチル-2-ペーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-ペーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-ペーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-ペーフルオロヘキサデシルエチルなどの(メタ)アクリル系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸およびその塩などの芳香族ビニル系モノマー；ペーフルオロエチレン、ペーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどのフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル類；エチレン、プロピレンなどのアルケン類；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコールなどがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、複数を組み合わせて用いてもよい。なかでも、生成物の物性などの点から、芳香族ビニル系モノマーおよび(メタ)アクリル系モノマーを主成分として使用することが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステル系モノマー、メタクリル酸エステル系モノマーを主成分として使用することであり、さらに好ましくは、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、2-メトキシエチルアクリレートである。さらに、耐油性などの観点から、主鎖を構成するビニル系モノマーは、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルおよび2-メトキシエチルアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも2つを含むことがとくに好ましい。

。ここで、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸及び／又はメタクリル酸を表す。

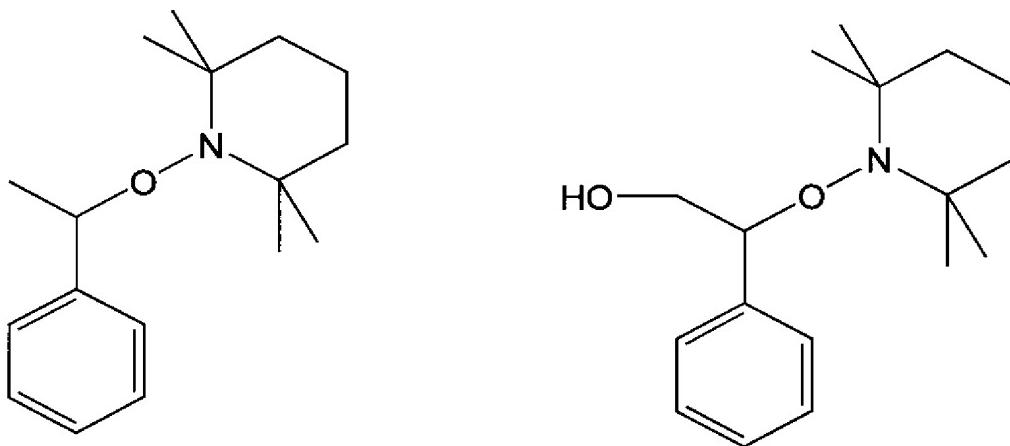
- [0020] 本発明においては、これらの好ましいモノマーを他の前記モノマーと共に重合させてもよい。ここで、「主成分」としては、重量比で40%以上含まれていることが好ましく、60%以上含まれていることがより好ましい。なお、主鎖を構成するビニル系モノマーは、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルおよび2-メトキシエチルアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも2つを含む場合には、これらのモノマー総量が40%以上含まれていることが好ましく、60%以上含まれていることがより好ましい。
- [0021] (A)成分の分子量分布[ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比]には、とくに限定はないが、好ましくは1.8未満、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、とくに好ましくは1.5以下、特別に好ましくは1.4以下、最も好ましくは1.3以下である。
- [0022] なお、本発明におけるGPC測定の際には、通常は、クロロホルムまたはテトラヒドロフランを移動相とし、ポリスチレンゲルカラムを使用し、分子量の値はポリスチレン換算値で求めている。
- [0023] (A)成分の数平均分子量の下限は、好ましくは500、より好ましくは3000であり、上限は、好ましくは100000、より好ましくは40000である。分子量が500未満であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくくなる傾向があり、また、100000をこえると、ハンドリングが困難になりやすい傾向がある。
- <(A)成分の製法>
- (A)成分の製法についてはとくに限定はない。
- [0024] ビニル系重合体は、一般にアニオン重合あるいはラジカル重合によって製造されるが、モノマーの汎用性あるいは制御の容易さからラジカル重合が好ましい。ラジカル重合の中でも、リビングラジカル重合あるいは連鎖移動剤を用いたラジカル重合によって製造されるのが好ましく、とくに前者が好ましい。
- [0025] (A)成分の製造に用いられるラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類することができる。

- [0026] 「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題がある。また、フリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題もある。
- [0027] 「制御ラジカル重合法」は、さらに、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合を行なうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体が得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体が得られる「リビングラジカル重合法」とに、分類することができる。
- [0028] 「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また、前記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題もある。
- [0029] これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御が難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い(M_w/M_n が1.1～1.5程度)重合体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができる。
- [0030] したがって、「リビングラジカル重合法」では、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、前記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。
- [0031] なお、リビング重合とは、狭義には、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

- [0032] 「リビングラジカル重合法」は、近年様々なグループで積極的に研究されている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されているようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュルズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されているようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物などを開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)などがあげられる。
- [0033] 「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物などを開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、前記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲンなどを末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としては、さらに好ましい。
- [0034] 前記原子移動ラジカル重合法としては、たとえばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュルズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号パンフレット、WO 97/18247号パンフレットあるいはSawamotoら、マクロモレキュルズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などに記載の方法があげられる。
- [0035] 本発明において、これらのうちどの方法を使用するかはとくに制約はないが、基本的には制御ラジカル重合法が利用され、さらに制御の容易さなどからリビングラジカル重合法が好ましく、とくに原子移動ラジカル重合法が好ましい。
- [0036] まず、制御ラジカル重合法のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合法について説明する。
- [0037] 連鎖移動剤 (テロマー) を用いたラジカル重合としては、とくに限定はないが、本発明に適した末端構造を有するビニル系重合体を得る方法としては、つぎの2つの方法が例示される。

- [0038] 特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィドなどを連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。
- [0039] つぎに、リビングラジカル重合法について説明する。
- [0040] そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤(キャッピング剤)を用いる方法について説明する。
- [0041] この重合法では、一般に安定なニトロキシフリーラジカル($=\text{N}-\text{O}\cdot$)をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物にはとくに限定はないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカルなど、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基などの炭素数4以下のアルキル基が適當である。
- [0042] 前記ニトロキシフリーラジカル化合物の具体例としては、限定はないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル(TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-t-ブチルアミノオキシラジカルなどがあげられる。
- [0043] 前記ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル(galvinoxyl)フリーラジカルなどの安定なフリーラジカルを用いても構わない。
- [0044] 前記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。
- [0045] 両者の併用割合はとくに限定はないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1～10モルが適切である。
- [0046] ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下でラジカルを発生し得るパーオキシドが好ましい。

- [0047] 前記パーオキシドにはとくに限定はないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートなどのパーオキシカーボネート類、t-ブチルパーオキシオクトエート、t-ブチルパーオキシベンゾエートなどのアルキルパーエステル類などがあげられる。とくにベンゾイルパーオキシドが好ましい。
- [0048] さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物などのラジカル発生剤も使用し得る。
- [0049] マクロモレキュルズ(Macromolecules)1995年、28巻、2993頁に報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下記のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。
- [0050] [化1]

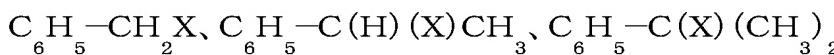


- [0051] アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが前記のような水酸基などの官能基を有するものを用いると末端に官能基を有する重合体が得られる。これを本発明に利用すると、末端に官能基を有する重合体が得られる。
- [0052] 前記ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶剤、重合温度などの重合条件にはとくに限定はないが、つぎに説明する原子移動ラジカル重合について用いるのと同様で構わない。

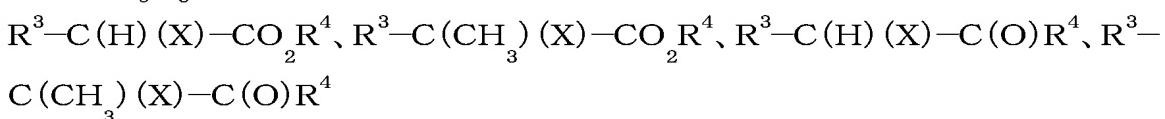
[0053] つぎに、本発明に使用するリビングラジカル重合法としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。

[0054] この原子移動ラジカル重合法では、有機ハロゲン化物、とくに反応性の高い炭素－ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物(たとえば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物などが開始剤として用いられる。

[0055] 具体的に例示するならば、

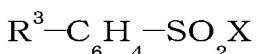


(式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子)、



(式中、 R^3, R^4 は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子)

、



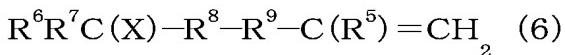
(式中、 R^3 は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子)

などがあげられる。

[0056] 原子移動ラジカル重合法の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に前記官能基を、他方の主鎖末端に前記一般式(1)で表わされる構造を有するビニル系重合体が製造される。

[0057] 前記官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基などがあげられる。

[0058] 前記アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては、とくに限定はなく、たとえば一般式(6)：



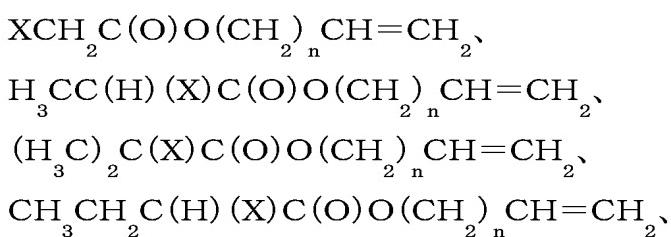
(式中、 R^5 は水素原子またはメチル基、 R^6, R^7 は水素原子、炭素数1～20のアルキ

ル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアルキル基または他端において相互に連結したもの、R⁸は-C(O)O-(エステル基)、-C(O)-(ケト基)またはo-, m-, p-フェニレン基、R⁹は直接結合または1個以上のエーテル結合を含有してもよい炭素数1～20の2価の有機基、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子)で示されるものが例示される。

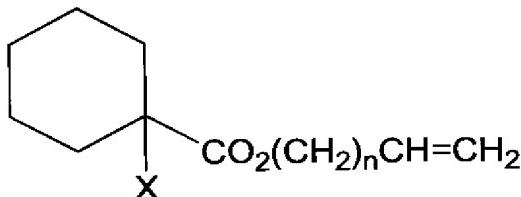
[0059] 前記置換基R⁶、R⁷の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などがあげられる。R⁶とR⁷は、他端において連結して環状骨格を形成してもよい。

[0060] R⁹の1個以上のエーテル結合を含有してもよい炭素数1～20の2価の有機基としては、たとえば1個以上のエーテル結合を含有してもよい炭素数1～20のアルキレン基などがあげられる。

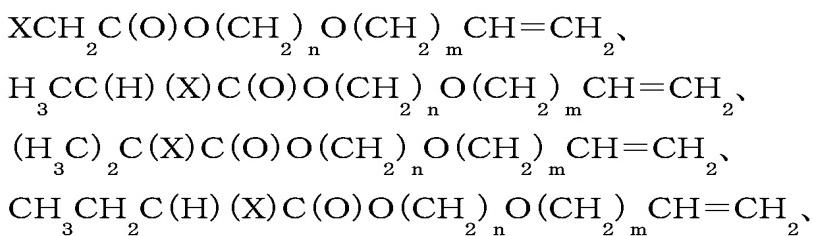
[0061] 一般式(6)で示されるアルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、



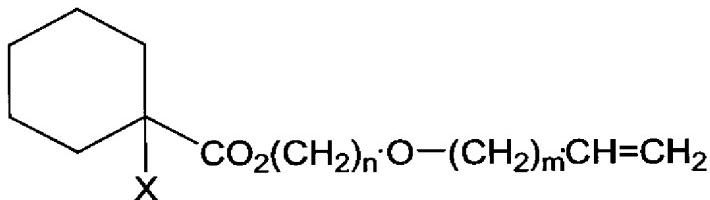
[0062] [化2]



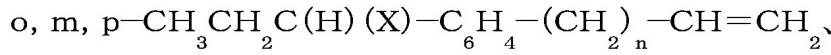
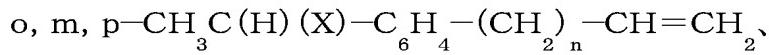
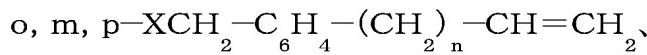
[0063] (以上の式中、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、nは0～20の整数)、



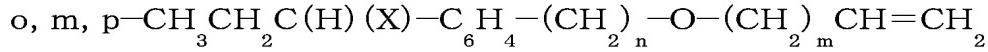
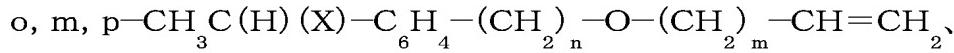
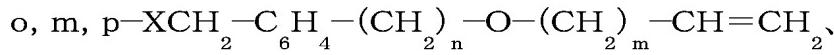
[0064] [化3]



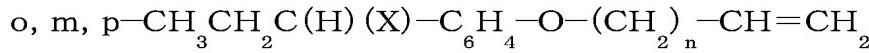
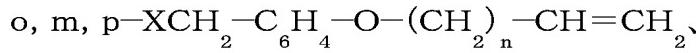
[0065] (以上の式中、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、nは1～20の整数、mは0～20の整数)、



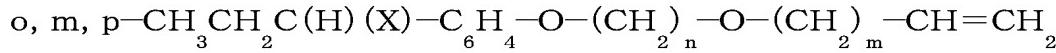
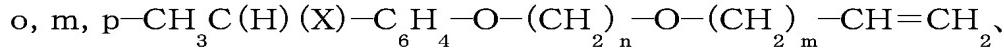
(以上の式中、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、nは0～20の整数)、



(以上の式中、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、nは1～20の整数、mは0～20の整数)、

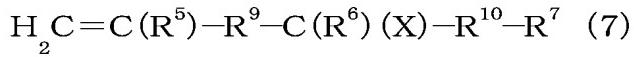


(以上の式中、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、nは0～20の整数)



(以上の式中、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、nは1～20の整数、mは0～20の整数)。

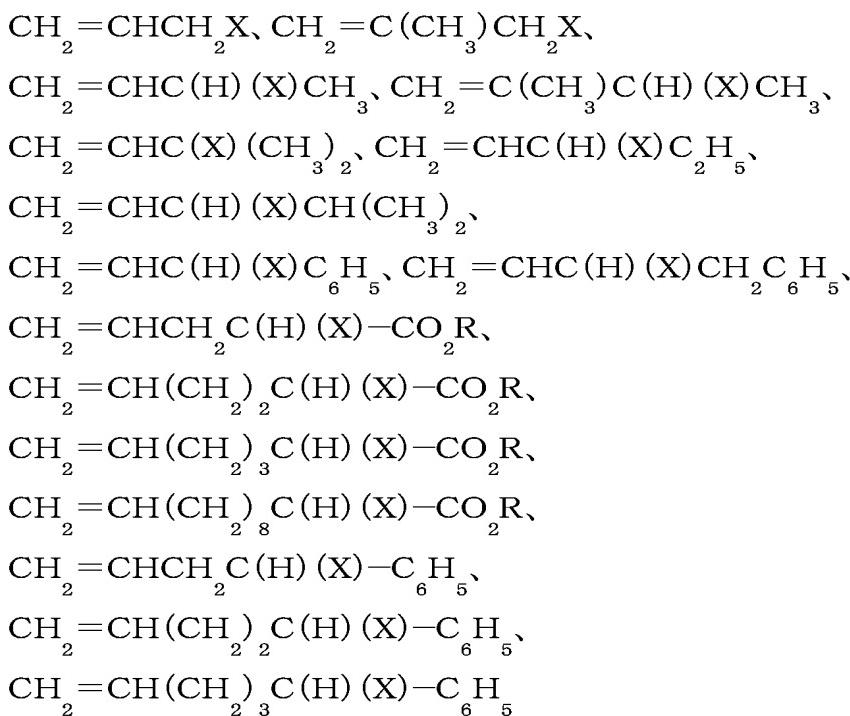
[0066] 前記アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては、さらに一般式(7)：



(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹、Xは前記に同じ、R¹⁰は、直接結合、-C(O)O-(エステル基)、-C(O)-(ケト基)またはo-, m-, p-フェニレン基を表わす)
で示される化合物があげられる。

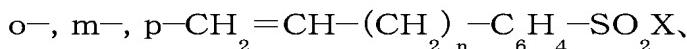
[0067] 前記R⁹は、直接結合または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含有していてもよい)であるが、直接結合である場合は、ハロゲン原子の結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R¹⁰としてC(O)O基やフェニレン基などを有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R⁹が直接結合でない場合、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R¹⁰としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

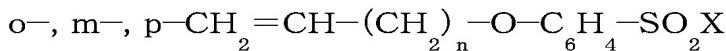
[0068] 一般式(7)で示される化合物を具体的に例示するならば、



(以上の式中、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)
などをあげることができる。

[0069] 前記アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例をあげるならば、





(以上の式中、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、nは0～20の整数)

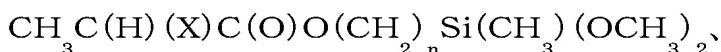
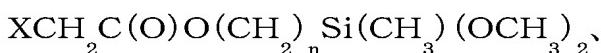
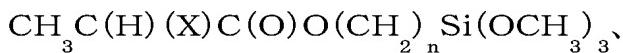
などをあげることができる。

[0070] 前記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物にはとくに限定はなく、たとえば一般式(8)：

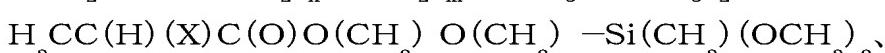
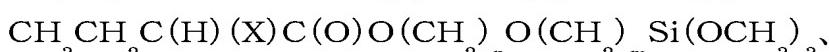
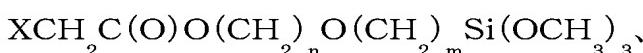


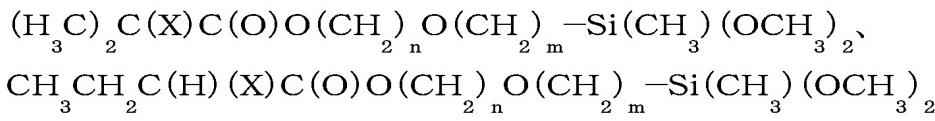
(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、Xは前記に同じ、R¹¹、R¹²は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または(R')₃SiO—(R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹¹またはR¹²が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい、Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい、aは0、1、2または3、bは0、1または2、mは0～19の整数、ただし、a+mb≥1を満足する)に示すものが例示される。

[0071] 一般式(8)で示される化合物を具体的に例示するならば、

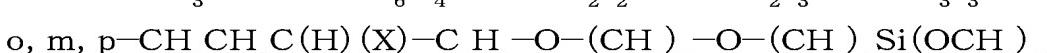
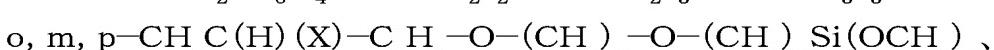
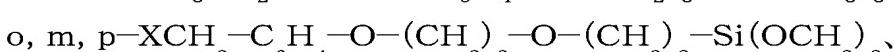
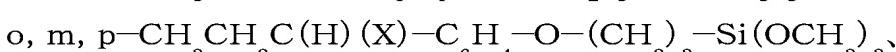
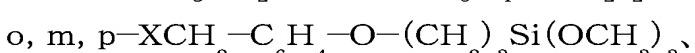
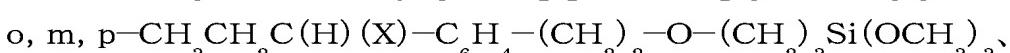
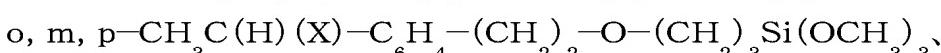
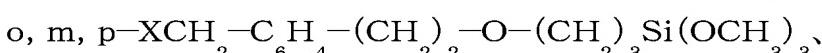
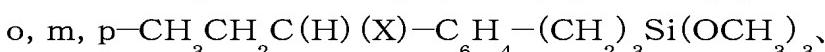
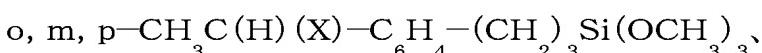
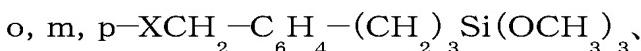
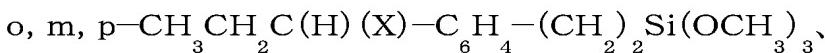
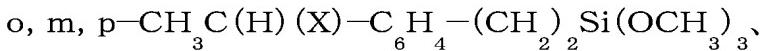
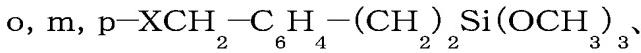


(以上の式中、Xは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、nは0～20の整数)、





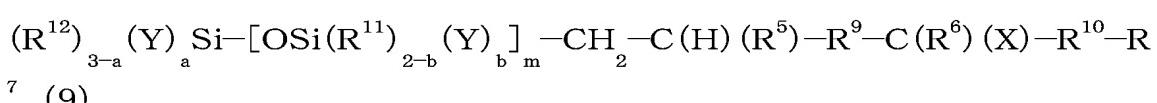
(以上の式中、Xは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、nは1～20の整数、mは0～20の整数)、



(以上の式中、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子)

などがあげられる。

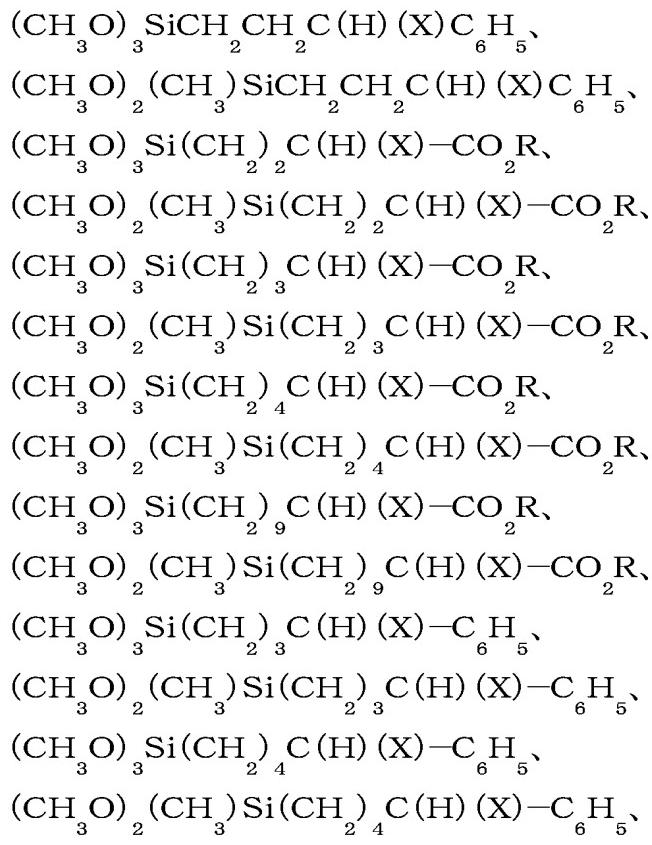
[0072] 前記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては、さらに一般式(9)：



(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、a、b、X、Yは前記に同じ、mは0～19の整数)

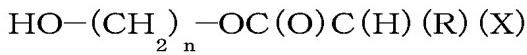
で示されるものが例示される。

[0073] 一般式(9)で示される化合物を具体的に例示するならば、



(以上の式中、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)
などがあげられる。

[0074] 前記ヒドロキシル基を有する有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物にはとくに限定はなく、下記のようなものが例示される。



(式中、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

前記アミノ基を有する有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物にはとくに限定はなく、下記のようなものが例示される。

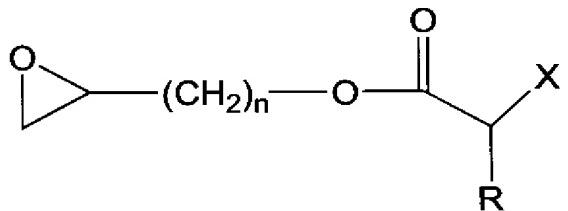


(式中、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

前記エポキシ基を有する有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物に

はとくに限定はなく、下記のようなものが例示される。

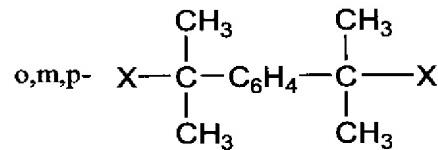
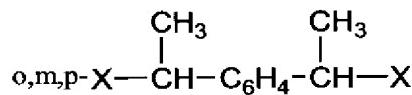
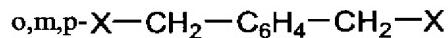
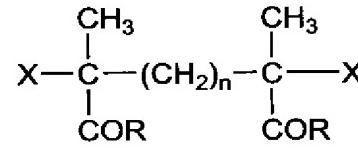
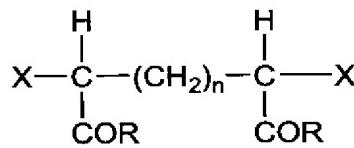
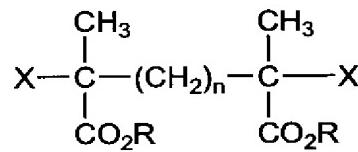
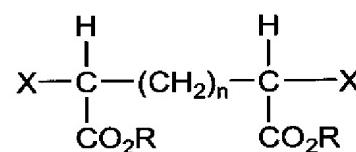
[0075] [化4]



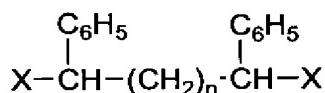
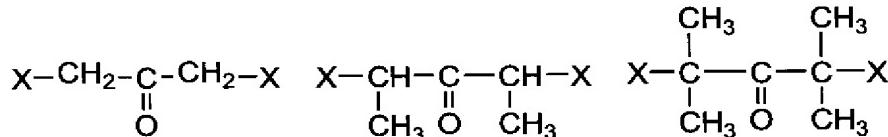
[0076] (式中、 X は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、 R は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、 n は1～20の整数)

一般式(1)で表わされる基を1分子あたり2個以上、分子末端に有するビニル系重合体を得るためにには、2個以上の開始点を有する有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

[0077] [化5]

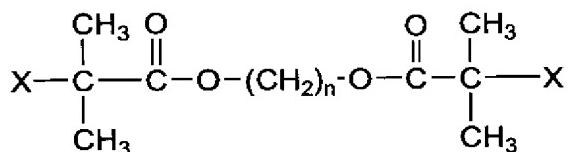
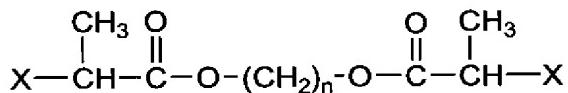
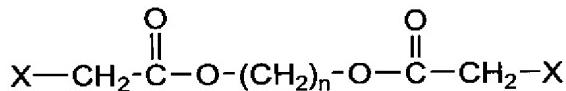
(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

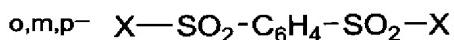
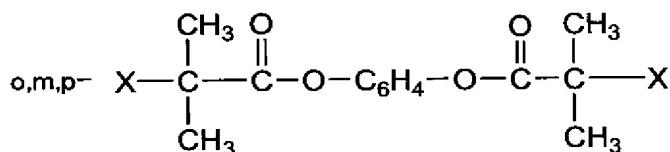
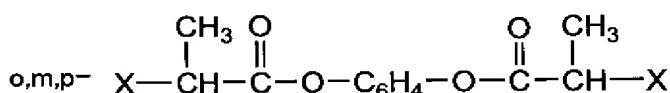
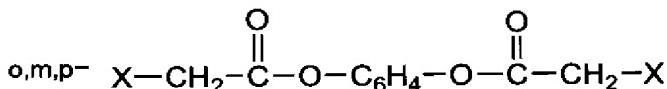
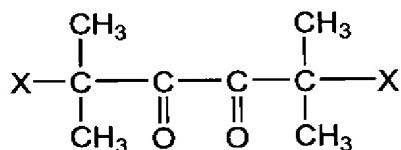
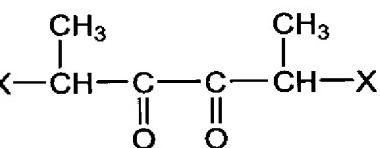
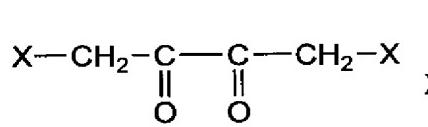


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素 nは0～20の整数)

[0078] [化6]



(式中、nは1～2の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

[0079] などがあげられる。

[0080] この重合において用いられるビニル系モノマーにはとくに制約はなく、既に例示したものすべて好適に用いることができる。

- [0081] また、重合触媒として用いられる遷移金属錯体にはとくに限定はないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族または11族元素を中心金属とする金属錯体、たとえば銅、ニッケル、ルテニウム、鉄の金属錯体である。さらに好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄または2価のニッケルの錯体があげられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。
- [0082] 前記1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアノ化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅などがあげられる。
- [0083] 銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル、その誘導体、1, 10-フェナントロリン、その誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペントメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミンなどのポリアミンなどの配位子を添加することができる。
- [0084] また、2価の塩化ルテニウムのトリス trifenylphosphine錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。
- [0085] ルテニウム化合物を触媒として用いる場合、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類を添加することができる。
- [0086] さらに、2価の鉄のビストリフェニルホスфин錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスфин錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリブチルホスфин錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好適である。
- [0087] 重合は無溶剤または各種の溶剤中で行なうことができる。
- [0088] 溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、塩化メチレン、クロロホルムなどのハログン化炭化水素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどのアルコール系溶剤、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート系溶剤などがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を混合して用いてよい。

[0089] また、重合は、室温～200°C、好ましくは50～150°Cの範囲で行なうことができる。

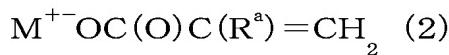
<官能基導入法>

(A)成分の製造方法にはとくに限定はないが、たとえば前述の方法により反応性官能基を有するビニル系重合体を製造し、反応性官能基を(メタ)アクリロイル系基を有する置換基に変換することにより製造することができる。

[0090] 以下に、反応性官能基を有するビニル系重合体の末端を一般式(1)で表わされる基に変換する方法について説明する。

[0091] ビニル系重合体の末端に(メタ)アクリロイル系基を導入する方法にはとくに限定はないが、たとえば以下の方法があげられる。

(導入方法1)末端にハロゲン基(ハロゲン原子)を有するビニル系重合体と、一般式(2)：



(式中、R^aは水素原子または炭素数1～20の有機基、M⁺はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオンを表わす)

で示される化合物との反応による方法。

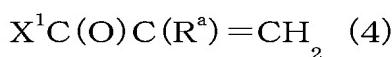
[0092] 末端にハロゲン基を有するビニル系重合体としては、一般式(3)：



(式中、R¹、R²は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表わす)

で示される末端基を有するものが好ましい。

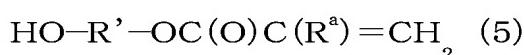
(導入方法2)末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式(4)：



(式中、R^aは水素原子または炭素数1～20の有機基、X¹は塩素原子、臭素原子または水酸基を表わす)

で示される化合物との反応による方法。

(導入方法3)末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式(5)：



(式中、R^aは水素原子または炭素数1～20の有機基、R'は炭素数2～20の2価の有機基を表わす)

で示される化合物との反応による方法。

[0093] 以下に、前記各方法について詳細に説明する。

[導入方法1]

導入方法1は、末端にハロゲン基を有するビニル系重合体と、一般式(2)で示される化合物との反応による方法である。

[0094] 末端にハロゲン基を有するビニル系重合体にはとくに限定はないが、一般式(3)に示される末端基を有するものが好ましい。

[0095] 末端にハロゲン基を有するビニル系重合体、とくに一般式(3)で表わされる末端基を有するビニル系重合体は、前述の有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいはハロゲン化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。

[0096] 一般式(2)で表わされる化合物にはとくに限定はない。

[0097] 一般式(2)中のR^aにおける炭素数1～20の有機基としては、前述と同様のものが例示され、その具体例としても前述と同様のものが例示される。

[0098] 一般式(2)中のM⁺は、オキシアニオンの対カチオンであり、その種類としては、アルカリ金属イオン、4級アンモニウムイオンなどがあげられる。

[0099] 前記アルカリ金属イオンとしては、たとえばリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンなど、4級アンモニウムイオンとしては、たとえばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジメチルピペリジニウムイオンなどがあげられる。これらのうち好ましいものとしては、アルカリ金属イオン、より好ましいものとしてはナトリウムイオン、カリウムイオンがあげられる。

[0100] 一般式(2)で示される化合物の使用量は、一般式(3)で示される末端基に対して、好ましくは1～5当量、より好ましくは1.0～1.2当量である。

[0101] 前記反応を実施する溶剤にはとくに限定はないが、求核置換反応であるため極性

溶媒が好ましく、たとえばテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、アセトニトリルなどが好ましく用いられる。

[0102] 反応温度にはとくに限定はないが、好ましくは0～150℃、より好ましくは10～100℃である。

[導入方法2]

導入方法2は、末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式(4)で示される化合物との反応による方法である。

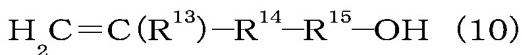
[0103] 一般式(4)で表わされる化合物にはとくに限定はない。

[0104] 一般式(4)中のR^aにおける炭素数1～20の有機基としては、前述と同様のものが例示され、その具体例としても前述と同様のものが例示される。

[0105] 前記末端に水酸基を有するビニル系重合体は、前述の有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合させる方法、あるいは水酸基を有する化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合させる方法により製造されるが、好ましくは前者である。

[0106] 末端に水酸基を有するビニル系重合体を製造する方法にはとくに限定はないが、たとえば以下の方法が例示される。

[0107] (a)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、一般式(10)：



(式中、R¹³は水素原子または炭素数1～20の有機基、R¹⁴は-C(O)O-(エステル基)またはO-, m-もしくはp-フェニレン、R¹⁵は直接結合または1個以上のエーテル結合を含有していてよい炭素数1～20の2価の有機基を表わす)

で示される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せもつ化合物などを第2のモノマーとして反応させる方法。

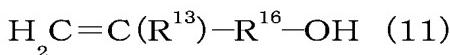
[0108] 前記R¹³としては、水素原子、メチル基が好ましい。また、R¹⁴がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、R¹⁴がフェニレン基のものはスチレン系化合物である。R¹⁵の具体例はR⁹の具体例と同じである。

[0109] なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せもつ化合物を反応さ

せる時期に制限はないが、とくにゴム的な性質を期待する場合には、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

[0110] (b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

[0111] 前記化合物にはとくに限定はないが、たとえば一般式(11):



(式中、 R^{13} は前記と同じ、 R^{16} は1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表わす)

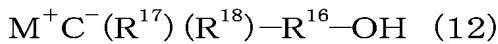
で示される化合物などがあげられる。

[0112] 前記 R^{16} の具体例は、 R^9 の具体例と同じである。

[0113] 一般式(11)で示される化合物にはとくに限定はないが、入手が容易であるという点から、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

[0114] (c) 特開平4-132706号公報などに開示されているような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式(3)で示される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

[0115] (d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式(3)で示される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(12):



(式中、 R^{16} および M^+ は前記と同じ、 R^{17} 、 R^{18} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基または一方が前記電子吸引基で、他方が水素原子、炭素数1～10のアルキル基またはフェニル基を表わす)

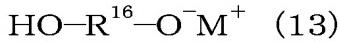
で示される水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲン原子を置換する方法。

[0116] 前記電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ (ケト基)、 $-\text{CON}(\text{R}_2)_2$

(アミド基)、-COSR(チオエステル基)、-CN(ニトリル基)、-NO₂(ニトロ基)などがあげられ、-CO₂R、-C(O)R、-CNがとくに好ましい。置換基Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基またはフェニル基である。

[0117] (e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式(3)で示される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、たとえば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかるのちにアルデヒド類またはケトン類を反応させる方法。

[0118] (f) 重合体末端のハロゲン原子、好ましくは一般式(3)で示されるハロゲン原子を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(13)：



(式中、R¹⁶およびM⁺は前記と同じ)

で示される水酸基含有化合物などや、一般式(14)：



(式中、R¹⁶およびM⁺は上記と同じ)

で示される水酸基含有化合物などを反応させて、前記ハロゲン原子を水酸基含有置換基に置換する方法。

[0119] (a)～(b)のような水酸基を導入する方法にハロゲン原子が直接関与しない場合、制御がより容易である点から(b)の方法がさらに好ましい。

[0120] また、(c)～(f)のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲン原子を変換することにより水酸基を導入する場合、制御がより容易である点から(f)の方法がさらに好ましい。

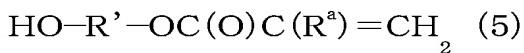
[0121] 一般式(4)で示される化合物の使用量は、ビニル系重合体の末端水酸基に対して、好ましくは1～10当量、より好ましくは1～5当量である。

[0122] 前記反応を実施する溶剤にはとくに限定はないが、求核置換反応であるため極性溶剤が好ましく、たとえばテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、アセトニトリルなどが好ましく用いられる。

[0123] 反応温度はとくに限定はないが、好ましくは0～150℃、より好ましくは10～100℃である。

[導入方法3]

導入方法3は、末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式(5)：



(式中、R^aは水素原子または炭素数1～20の有機基、R'は炭素数2～20の2価の有機基を表わす)

で示される化合物との反応による方法である。

[0124] 一般式(5)中のR^aにおける炭素数1～20の有機基としては、前述と同様のものが例示され、その具体例としても前述と同様のものが例示される。

[0125] 一般式(5)中のR'の炭素数2～20の2価の有機基としては、たとえば炭素数2～20のアルキレン基(エチレン基、プロピレン基、ブチレン基など)、炭素数6～20のアルキレン基、炭素数7～20のアルキレン基などがあげられる。

[0126] 一般式(5)で示される化合物にはとくに限定はないが、とくに好ましい化合物としては、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどがあげられる。

[0127] 前記末端に水酸基を有するビニル系重合体は、前記のとおりである。

ジイソシアネート化合物にはとくに限定はなく、従来公知のものをいずれも使用することができます。具体例としては、たとえばトルイレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トルイレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどがあげられる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、ブロックイソシアネートを使用しても構わない。より優れた耐候性を得る点から、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

[0128] ジイソシアネート化合物の使用量は、ビニル系重合体の末端水酸基に対して、好ま

しくは1～10当量、より好ましくは1～5当量である。

- [0129] また、反応溶剤にはとくに限定はないが、非プロトン性溶剤などが好ましい。
- [0130] 反応温度にはとくに限定はないが、好ましくは0～250°C、より好ましくは20～200°Cである。
- [0131] 一般式(5)で示される化合物の使用量は、残存イソシアネート基に対して、好ましくは1～10当量、より好ましくは1～5当量である。
- <(B)成分>
- 本発明の硬化性組成物は、(B)成分としてエポキシ化合物および／またはオキセタン化合物を含有するものである。
- [0132] (B)成分のエポキシ化合物は、(A)成分の粘度を下げ作業性を改良するとともに、硬化物の強度を向上させる役割を果たす。
- [0133] エポキシ化合物としては、エポキシン基を有する化合物であればいかなるものであってもよいが、たとえばビスフェノール型のエポキシ樹脂や脂環式エポキシ樹脂があげられる。
- [0134] ビスフェノール型エポキシ樹脂の具体例として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、水添型ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添型ビスフェノールF型エポキシ樹脂などがあげられる。
- [0135] 前記水添型とは、ベンゼン環部分をシクロヘキシル環に水素還元したものをいう。
- [0136] また、脂環式エポキシ樹脂としては、シクロヘキセンオキシド基、トリシクロデセンオキシド基、シクロペンテンオキシド基などを有する化合物が代表的であり、具体的には、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ビニルシクロヘキセンモノエポキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカーボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-m-ジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチレン)アジペートなどがあげられる。
- [0137] エポキシ化合物は、光を吸収して硬化を阻害したり、硬化後に着色をするのを避けるため、芳香環を有さないことが好ましい。

- [0138] (B)成分のオキセタン化合物は、(A)成分の粘度を下げ作業性を改良するとともに、硬化物の強度を向上させる役割を果たす。
- [0139] オキセタン化合物にはとくに限定はないが、具体的には3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-(メタ)アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニルメキシ)メチルベンゼン、4-フルオロー[1-(3-エチル-3-オキセタニルメキシ)メチル]ベンゼン、4-メトキシー[1-(3-エチル-3-オキセタニルメキシ)メチル]ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オキセタニルメキシ)エチル]フェニルエーテル、イソブトキシメチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、エチルジエチレングリコール(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペントナジエン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペントニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペントニルエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラヒドロフルフリル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラブロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-テトラブロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリブロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-トリブロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ブロキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタクロロフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、3, 7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサノナン、1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメチキ)メチル]ベンゼン、1, 2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメチキ)メチル]エタン、1, 2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメチキ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペントニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、

キセタニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレンビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ブタン、1, 6-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ヘキサン、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールトリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジトリメチロールプロパンテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテルなどがあげられる。

[0140] オキセタン化合物は、光を吸収して硬化を阻害したり、硬化後に着色をするのを避けるため、芳香環を有さないことが好ましい。

[0141] (B)成分の使用量としては、(A)成分100重量部(以下、部という)に対して、(B)成分10～200部、さらには20～150部であるのが好ましい。(B)成分の使用量が10部未満になると強度を向上させる効果が充分でなくなる傾向が生じ、200部をこえると伸びが充分得られなくなる傾向が生じる。

<(C)成分>

(A)成分を光硬化させるために、(C)成分の光ラジカル性重合開始剤を用いる。

[0142] (C)成分の光重合開始剤にはとくに制限はないが、具体例としては、たとえばアセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアル

デヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-プロモアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントーン、3, 9-ジクロロキサントーン、3-クロロ-8-ノニルキサントーン、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントーンなどがあげられる。

- [0143] 前記光重合開始剤は単独で用いてもよく、他の化合物と組み合わせて用いてもよい。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミンとの組合せ、さらにこれにジフェニルヨードニウムクロリドなどのヨードニウム塩を組み合わせたもの、メチレンブルーなどの色素およびアミンと組み合せたものなどがあげられる。
- [0144] なお、前記光重合開始剤を使用する場合、必要により、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノン、パラターシャリーブチルカテコールなどの如き重合禁止剤類を添加することもできる。
- [0145] また、近赤外光重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。
- [0146] 近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650～1500nmの領域の光エネルギーで励起する、たとえば特開平3-111402号公報、特開平5-194619号公報などに開示されている近赤外光吸収性陽イオン染料—ボレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素系増感剤を併用することがさらに好ましい。
- [0147] 光ラジカル性重合開始剤の添加量は系をわずかに光官能化するだけでよいので、とくに制限はないが、(A)成分100部に対して、0.001～10部であるのが好ましい。
- <(D)成分>
- (D)成分の光カチオン性重合開始剤は、(B)成分のエポキシ化合物および／あるいはオキセタン化合物の開環を誘発するために用いられる成分であり、光の照射に

よりエポキシ基、オキセタン環の開環を誘発し得る任意の化合物を用いることができる。

- [0148] 前記光カチオン性重合開始剤の具体例としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩などがあげられる。具体的には、p-メトキシベンゼンジアゾニウム・ヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアシルネート、トリフェニルスルホニウム・ヘキサヘキサフルオロボレートなどがあげられる。使用し得る製品としては、旭電化工業(株)製のオプトマーSP150、オプトマーSP170、オプトマーSP172、ゼネラルエレクトロニクス社製のUVE1014、サートマー社製のCD1012などがあげられる。これらの開始剤は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。
- [0149] 光カチオン性重合開始剤の含有量にはとくに制限はないが、硬化性の点から、(B)成分のエポキシ化合物および／あるいはオキセタン化合物100部に対して0.1～1.5部であることが好ましく、また、硬化物の物性バランスの点から0.3～8.0部であることがさらに好ましい。

<(E)成分>

(E)成分の分子中にエポキシ基と(メタ)アクリロイル系基の両方を有する化合物は、必ずしも必要ではないが、機械強度や伸びを改善する目的で、(A)成分と(B)成分をクロスリンクする化合物として用いることができる。

- [0150] (E)成分は、分子中にエポキシ基と(メタ)アクリロイル系基の両方を有する化合物であればとくに限定はないが、入手性などの点からグリシジルメタクリレートが好ましい。

- [0151] (E)成分の使用量としては、(A)成分、(B)成分の合計100部に対して、(E)成分の0.1～30部、さらには0.5～20部であるのが好ましい。

<硬化性組成物>

本発明の硬化性組成物は、前記(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分を必須成分とする光ラジカル硬化／光カチオン硬化併用硬化組成物である。

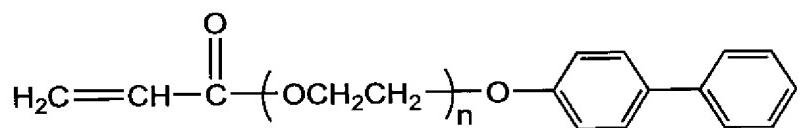
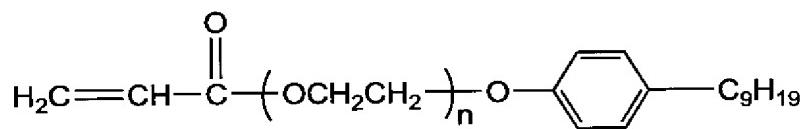
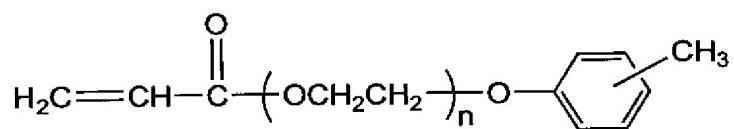
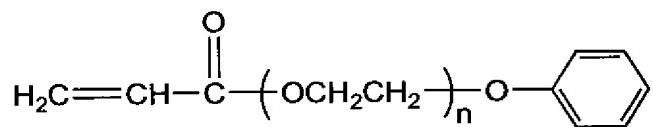
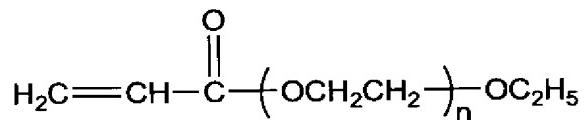
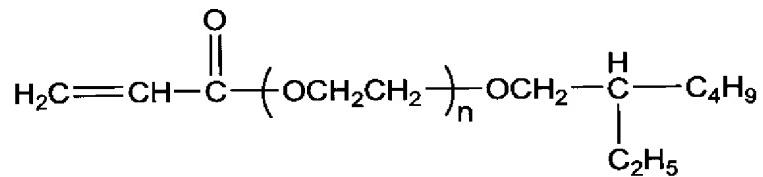
- [0152] 該組成物の粘度が高くなると、あらゆる用途において作業性が著しく低下する。必須成分ではないが、表面硬化性の向上、タフネスの付与あるいは粘度低減による作

業性の向上などを目的として、重合性のモノマーおよび／またはオリゴマーや各種添加剤、有機溶剤を併用することもできる。

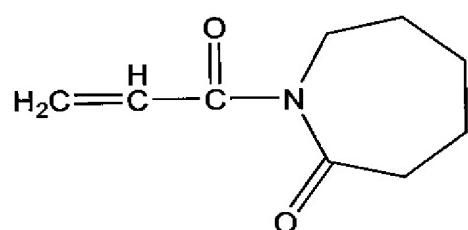
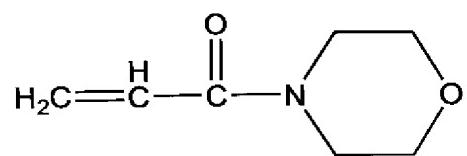
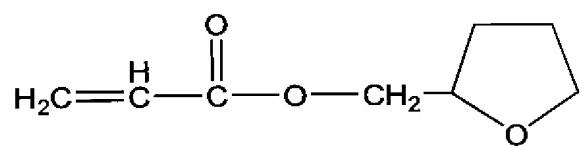
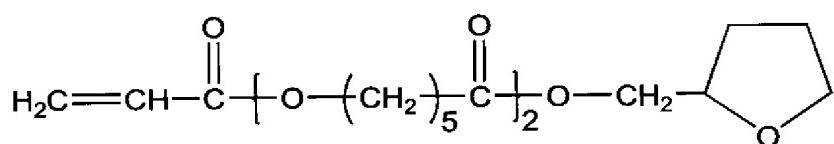
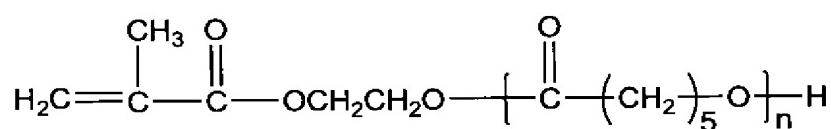
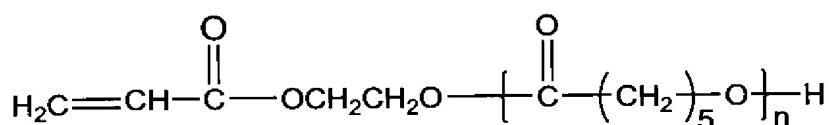
- [0153] 前記重合性のモノマーおよび／またはオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を有するモノマーおよび／またはオリゴマー、あるいは、アニオン重合性の基を有するモノマーおよび／またはオリゴマーが、硬化性の点から好ましい。
- [0154] 前記ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリル基などの(メタ)アクリロイル系基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基などがあげられる。なかでも、本発明に使用する重合体と類似する(メタ)アクリル基を有するものが好ましい。
- [0155] 前記アニオン重合性の基としては、(メタ)アクリル基などの(メタ)アクリロイル系基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基などがあげられる。なかでも、本発明に使用する重合体と類似する(メタ)アクリロイル系基を有するものが好ましい。
- [0156] 前記モノマーの具体例としては、(メタ)アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマー、多官能モノマーなどがあげられる。
- [0157] (メタ)アクリレート系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイール、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシ

シラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2—トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2—ペーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2—ペーフルオロエチル—2—ペーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2—ペーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸ペーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジペーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2—ペーフルオロメチル—2—ペーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2—ペーフルオロヘキシリエチル、(メタ)アクリル酸2—ペーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2—ペーフルオロヘキサデシルエチルなどがあげられる。また、下式で示される化合物などもあげができる。なお、下式において、nは0—20の整数を示す。

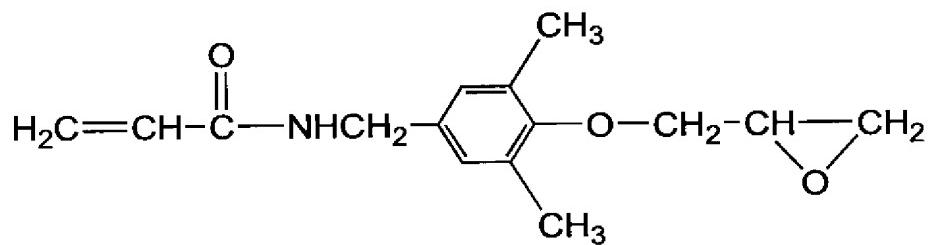
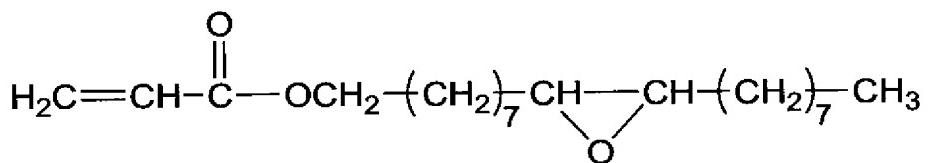
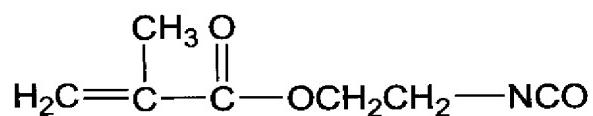
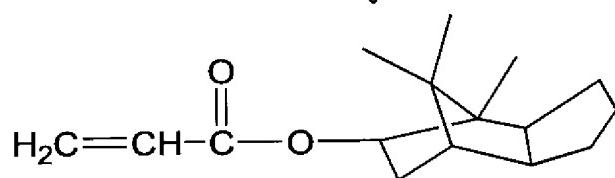
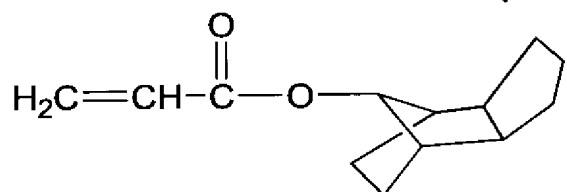
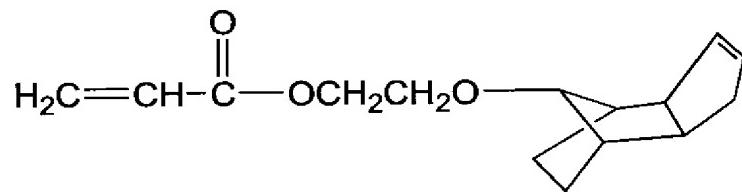
[0158] [化7]



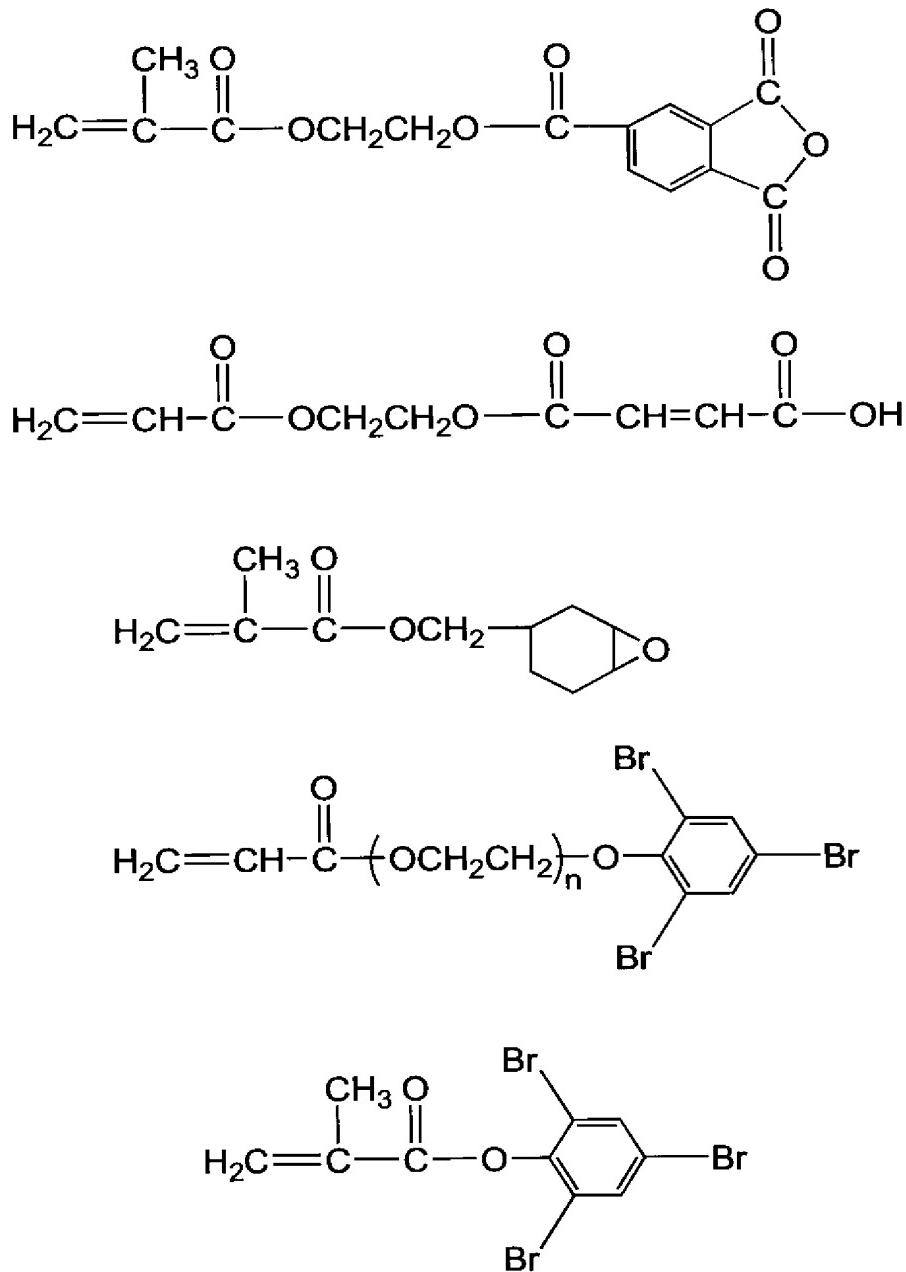
[0159] [化8]



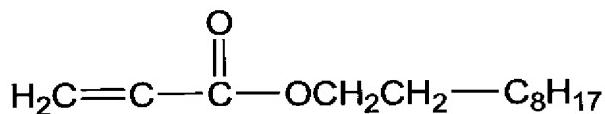
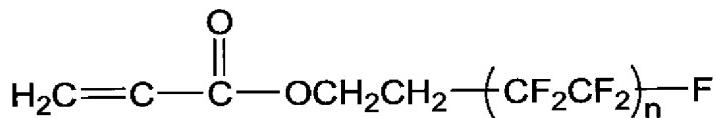
[0160] [化9]



[0161] [化10]



[0162] [化11]



[0163] スチレン系モノマーとしてはスチレン、 α -メチルスチレンなど、アクリルアミド系モノマーとしてはアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミドなど、共役ジエン系モノマーとしてはブタジエン、イソプレンなど、ビニルケトン系モノマーとしてはメチルビニルケトンなどがあげられる。

[0164] 多官能モノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジペンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートポリヘキサノリドトリアクリレート、トリクロデカンジメチロールジアクリレート2-(2-アクリロイルオキシ-1, 1-ジメチル)-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1, 3-ジオキサン、テトラブロモビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4, 4-ジメルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテラアクリレートなどがあげられる。

[0165] オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂などのエポキシアクリレート系樹脂、COOH基変性エポキシアクリレート系樹脂、ポリオール(ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 ϵ -カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソプレン、水酸

基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレンなど)と有機イソシアネート(トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなど)から得られたウレタン樹脂を、水酸基含有(メタ)アクリレート{ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなど}と反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂、前記ポリオールにエステル結合を介して(メタ)アクリル基を導入した樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂、ポリ(メタ)アクリルアクリレート系樹脂(重合性の反応基を有するポリ(メタ)アクリル酸エステル系樹脂)などがあげられる。

- [0166] また、(メタ)アクリロイル系基を有するモノマーおよび／またはオリゴマーの数平均分子量は、5000以下であることが好ましい。さらに、表面硬化性の向上や、作業性向上のための粘度低減のために、モノマーを用いる場合には、分子量が1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。
- [0167] 前記モノマーおよび／またはオリゴマーの使用量としては、(A)成分、(B)成分の合計100部に対して、1～200部、さらには5～100部であるのが好ましい。
- [0168] 前記有機溶剤としては、通常、沸点が50～180°Cのものが、塗工時の作業性、硬化前後の乾燥性に優れることから好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノールなどのアルコール系溶剤;酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエステル系溶剤;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤;トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤;ジオキサンなどの環状エーテル系溶剤などがあげられる。これらの溶剤は単独で用いてもよく2種以上を混合して用いてもよい。
- [0169] 本発明の硬化性組成物は、硬化物の強度向上などの観点から、補強性シリカの添加が有用である。
- [0170] 補強性シリカとしては、ヒュームドシリカ、沈降法シリカなどがあげられる。これらの中でも粒子径が50 μm以下であり、比表面積が80m²/g以上のものが補強性の効果

から好ましい。

- [0171] また、表面処理シリカ、たとえばオルガノシラン、オルガノシラザン、ジオルガノシクロポリシロキサンなどで表面処理されたものは、成形に適した流動性を発現しやすいためさらに好ましい。
- [0172] 補強性シリカのより具体的な例としては、とくに限定はないが、フュームドシリカの1つである日本エロジル(株)のエロジルや、沈降法シリカの1つである日本シリカ工業(株)のNipsilなどがあげられる。
- [0173] 前記補強性シリカは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0174] 補強性シリカの添加量にはとくに制限はないが、前記(A)成分、(B)成分の合計100部に対して0.1～100部、好ましくは0.5～80部、とくには1～50部用いることが好ましい。配合量が0.1部未満の場合には、補強性の改善効果が充分でないことがあり、100部をこえると、該硬化性組成物の作業性が低下したりすることがある。
- [0175] 本発明の硬化性組成物には、前記補強性シリカの他に、各種充填材を必要に応じて用いてもよい。
- [0176] 該充填材にはとくに限定はないが、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス纖維、炭素纖維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸などや、カーボンブラックのような補強性充填材；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、べんがら、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛およびシラスバルーンなどのような充填材；石綿、ガラス纖維およびガラスフィラメント、炭素纖維、ケブラー纖維、ポリエチレンファイバーなどのような纖維状充填材などがあげられる。これら充填材のうちではカーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクなどが好ましい。また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を添加することができる。
- [0177] なお、一般的に、炭酸カルシウムは、比表面積が小さいと、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがある。比表面積の値が

大きいほど、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果はより大きくなる。また、炭酸カルシウムは、表面処理剤を用いて表面処理を施してある方がより好ましい。表面処理炭酸カルシウムを用いた場合、表面処理していない炭酸カルシウムを用いた場合に比較して、本発明の組成物の作業性を改善し、該硬化性組成物の接着性と耐候接着性の改善効果がより向上すると考えられる。

- [0178] 前記表面処理剤としては、脂肪酸、脂肪酸石鹼、脂肪酸エステルなどの有機物や各種界面活性剤、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤などの各種カップリング剤が用いられる。具体例としては、以下に限定されるものではないが、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸などの脂肪酸、それら脂肪酸のナトリウム塩、カリウム塩などの塩、それら脂肪酸のアルキルエステルなどがあげられる。
- [0179] 界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルや長鎖アルコール硫酸エステルなどのナトリウム塩、カリウム塩などの硫酸エステル型陰イオン界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルスルホコハク酸などのナトリウム塩、カリウム塩などのスルホン酸型陰イオン界面活性剤などがあげられる。
- [0180] 表面処理剤の処理量は、炭酸カルシウムに対して、0.1～20重量%（以下、%という）の範囲で処理するのが好ましく、1～5%の範囲で処理するのがより好ましい。処理量が0.1%未満の場合には、作業性、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、20%をこえると、該硬化性組成物の貯蔵安定性が低下することがある。
- [0181] とくに限定はないが、炭酸カルシウムを用いる場合、配合物のチクソ性や硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性などの改善効果をとくに期待する場合には、膠質炭酸カルシウムを用いるのが好ましい。
- [0182] 一方、重質炭酸カルシウムは配合物の低粘度化や增量、コストダウンなどを目的として添加することがあるが、この重質炭酸カルシウムを用いる場合には、必要に応じて下記のようなものを使用することができる。
- [0183] 重質炭酸カルシウムとは、天然のチョーク（白亜）、大理石、石灰石などを機械的に

粉碎・加工したものである。粉碎方法については乾式法と湿式法があるが、湿式粉碎品は本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性を悪化させることが多いために好ましくないことが多い。重質炭酸カルシウムは、分級により、様々な平均粒子径を有する製品となる。とくに限定はないが、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果を期待する場合には、比表面積の値が $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましく、 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下がさらに好ましく、 $2.4\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下がとくに好ましい。比表面積が $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、その改善効果が充分でないことがある。もちろん、単に粘度を低下させる場合や增量のみを目的とする場合などはこの限りではない。

- [0184] なお、比表面積の値とは、測定方法としてJIS K 5101に準じて行なった空気透過法(粉体充填層に対する空気の透過性から比表面積を求める方法)による測定値をいう。測定機器としては、(株)島津製作所製の比表面積測定器SS-100型を用いるのが好ましい。
- [0185] これらの充填材は目的や必要に応じて単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。とくに限定されるものではないが、たとえば、必要に応じて比表面積の値が $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上の重質炭酸カルシウムと膠質炭酸カルシウムを組み合わせると、配合物の粘度の上昇を程々に抑え、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が大いに期待できる。
- [0186] 充填材を用いる場合の添加量は、(A)成分、(B)成分の合計100部に対して、充填材を5～1000部の範囲で使用するのが好ましく、10～500部の範囲で使用するのがより好ましく、20～300部の範囲で使用するのがとくに好ましい。配合量が5部未満の場合には、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、1000部をこえると、該硬化性組成物の作業性が低下することがある。充填材は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。
- [0187] 本発明の硬化性組成物は、好ましくは(メタ)アクリル系重合体を主成分とするものであるため、接着性付与樹脂を添加する必要は必ずしもないが、必要に応じて、各種のものを使用することができる。具体例をあげるならば、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、シクロペンタジエンーフェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、石油

樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂などである。

[0188] 本発明の硬化性組成物には、物性を調製するために各種の添加剤、たとえば老化防止剤、可塑剤、物性調整剤、溶剤などを配合してもよい。

[0189] アクリル系重合体は、本来、耐熱性、耐候性、耐久性に優れた重合体であるので、老化防止剤は必ずしも必要ではないが、従来公知の酸化防止剤、光安定剤を適宜用いることができる。また、老化防止剤は、重合時の重合制御にも用いることができ、物性制御を行なうことができる。酸化防止剤は各種のものが知られており、たとえば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」、シーエムシー化学発行の「高分子材料の劣化と安定化」(235～242)などに記載された種々のものがあげられるが、これらに限定されるわけではない。たとえば、MARK PEP-36、MARK AO-23などのチオエーテル系(以上、いずれもアデカアーガス化学(株)製)、Irgafos38、Irgafos168、IrgafosP-EPQ(以上、いずれも日本チバガイギー(株)製)などのようなリン系酸化防止剤などがあげられる。なかでも、以下に示したようなヒンダードフェノール系化合物が好ましい。

[0190] ヒンダードフェノール系化合物の具体例としては、以下のものを例示することができる。2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、モノ(またはジまたはトリ)(α -メチルベンジル)フェノール、2, 2'-メチレンビス(4エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルハイドロキノン、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-

ヒドロキシヒドロシンナマミド)、3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフオネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ビス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、トリス-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2, 4-2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]o-クレゾール、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)fosfait、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-t-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、2, 4-ジ-t-ブチルフェニル-3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどがあげられる。商品名で言えば、ノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラックSP-N、ノクラックNS-5、ノクラックNS-6、ノクラックNS-30、ノクラック300、ノクラックNS-7、ノクラックDAH(以上いずれも大内新興化学工業(株)製)、MARK AO-30、MARK AO-40、MARK AO-50、MARK AO-60、MARK AO-616、MARK AO-635、MARK AO-658、MARK AO-80、MARK AO-15、MARK AO-18、MARK 328、MARK AO-37(以上いずれもアデカアーガス化学(株)製)、IRGANOX-245、IRGANOX-259、IRGANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX-1024、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-1081、IRGANOX-1098、IRGANOX-1222、IRGANOX-1330、IRGANOX-1425WL(以上、いずれも日本チバガイギー(株)製)、SumilizerGA-80(以上、いずれも住友化学工

業(株)製)などが例示できるが、これらに限定されるものではない。

- [0191] さらに、アクリレート基とフェノール基を併せもつモノアクリレートフェノール系酸化防止剤、ニトロキシド化合物などがあげられる。モノアクリレートフェノール系酸化防止剤としては、たとえば、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(商品名スミライザーグループGM)、2, 4-ジ-t-アミル-6-[1-(3, 5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]フェニルアクリレート(商品名スミライザーグループGS)などが例示される。
- [0192] ニトロキシド化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカルなど、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが例示される。置換基としてはメチル基やエチル基などの炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル(TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-t-ブチルアミノキシラジカルなどがあげられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル(galvinoxyl)フリーラジカルなどの安定なフリーラジカルを用いても構わない。
- [0193] 酸化防止剤は光安定剤と併用してもよく、併用することによりその効果をさらに発揮し、とくに耐熱性が向上するがあるためとくに好ましい。予め酸化防止剤と光安定剤を混合してあるチヌビンC353、チヌビンB75(以上、いずれも日本チバガイギー(株)製)などを使用してもよい。
- [0194] 可塑剤としては、物性の調整、性状の調節などの目的により、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレートなどのフタル酸エステル類;ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケートなどの非芳香族二塩基酸エステル類;ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエートなどのポリアルキレングリコールのエステル類;トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル類;塩化パラフィン類;アルキルジフ

エニル、部分水添ターフェニルなどの炭化水素系油などを単独でまたは2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なお、これら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

- [0195] 重合体の製造時に用いてもよい溶剤としては、たとえばトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブなどのエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン系溶剤などがあげられる。
- [0196] また、本発明の硬化性組成物には、各種支持体(プラスチックフィルムなど)に対する接着性を向上させるために各種接着性改良剤を添加してもよい。例示するならば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシランなどのアルキルアルコキシシラン類;ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシランなどのアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどの官能基を有するアルコキシシラン類;シリコーンワニス類;ポリシロキサン類などである。
- [0197] さらに、本発明の硬化性組成物には、光ラジカル硬化の速度・硬化性を制御し、硬化物の伸びを改善させるために、モノアクリレートフェノール系酸化防止剤を添加してもよい。モノアクリレートフェノール系酸化防止剤はモノアクリレート構造とフェノール構造を有する化合物であればとくに限定はない。硬化物の物性制御を容易に行なえることから、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(商品名スマライザーGM)、2, 4-ジ-t-アミル-6-[1-(3, 5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]フェニルアクリレート(商品名スマライザーGS)が好ましい。モノアクリレートフェノール系酸化防止剤は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0198] 使用するモノアクリレートフェノール系酸化防止剤の量にはとくに限定はないが、得られる硬化物の機械物性により効果を与えることを目的として、(A)成分100部に対して0.01部以上が好ましく、0.05部以上がより好ましい。また、5.0部以下が好ましく、3.0部以下がより好ましく、2.0部以下がさらに好ましい。

<硬化方法>

本発明の硬化性組成物の硬化は、光ラジカル硬化および光カチオン硬化を併用して行なわれる。具体的には、UVや電子線などの活性エネルギー線により硬化させることができる。

<活性エネルギー線硬化>

活性エネルギー線源にはとくに限定はないが、光重合開始剤の性質に応じて、たとえば高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザーなどによる光および電子線の照射があげられる。

<用途>

本発明の硬化性組成物の用途にはとくに限定はないが、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、コーティング材、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、注型材料、人工大理石、各種成形材料、網入りガラスや合わせガラス端面(切断部)の防錆・防水用封止材などの様々な用途に利用可能である。

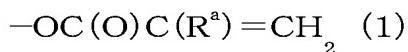
[0199] 本発明の硬化性組成物から得られたゴム弾性を示す成形体は、ガスケット、パッキン類を中心に広く使用することができる。たとえば自動車分野ではボディ部品として、気密保持のためのシール材、ガラスの振動防止材、車体部位の防振材、とくにウインドシールガスケット、ドアガラス用ガスケットに使用することができる。シャーシ部品として、防振、防音用のエンジンおよびサスペンションゴム、とくにエンジンマウントラバーに使用することができる。エンジン部品としては、冷却用、燃料供給用、排気制御用などのホース類、エンジンオイル用シール材などに使用することができる。また、排ガス清浄装置部品、ブレーキ部品にも使用することができる。家電分野では、パッキン、Oリング、ベルトなどに使用することができる。具体的には、照明器具用の飾り類、防水パッキン類、防振ゴム類、防虫パッキン類、クリーナ用の防振・吸音と空気シール

材、電気温水器用の防滴カバー、防水パッキン、ヒータ部パッキン、電極部パッキン、安全弁ダイアフラム、酒かん器用のホース類、防水パッキン、電磁弁、スチームオーブンレンジおよびジャー炊飯器用の防水パッキン、給水タンクパッキン、吸水バルブ、水受けパッキン、接続ホース、ベルト、保温ヒータ部パッキン、蒸気吹き出しロールなど燃焼機器用のオイルパッキン、Oリング、ドレインパッキン、加圧チューブ、送風チューブ、送・吸気パッキン、防振ゴム、給油口パッキン、油量計パッキン、送油管、ダイアフラム弁、送気管など、音響機器用のスピーカーガスケット、スピーカーエッジ、ターンテーブルシート、ベルト、プーリーなどがあげられる。建築分野では、構造用ガスケット(ジッパー式ガスケット)、空気膜構造屋根材、防水材、定形シーリング材、防振材、防音材、セッティングブロック、摺動材などに使用できる。スポーツ分野では、スポーツ床として全天候型舗装材、体育館床など、スポーツシューズとして靴底材、中底材など、球技用ボールとしてゴルフボールなどに使用できる。防振ゴム分野では、自動車用防振ゴム、鉄道車両用防振ゴム、航空機用防振ゴム、防舷材などに使用できる。海洋・土木分野では、構造用材料として、ゴム伸縮継手、支承、止水板、防水シート、ラバーダム、弾性舗装、防振パット、防護体など、工事副材料としてゴム型枠、ゴムパッカー、ゴムスカート、スポンジマット、モルタルホース、モルタルストレーナなど、工事補助材料としてゴムシート類、エアホースなど、安全対策商品としてゴムブイ、消波材など、環境保全商品としてオイルフェンス、シルトフェンス、防汚材、マリンホース、ドレッジングホース、オイルスキマーなどに使用できる。その他、板ゴム、マット、フォーム板などにも使用できる。

<発明を実施するための最良の形態>

本発明の硬化性組成物は、下記(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分を必須成分とする光ラジカル硬化／光カチオン硬化併用硬化性組成物である。

(A)一般式(1)：



(式中、R^aは水素原子または炭素数1～20の有機基を表わす)

で表わされる基を1分子あたり2個以上、分子末端に有するビニル系重合体。

(B)エポキシ化合物および／あるいはオキセタン化合物。

(C) 光ラジカル性重合開始剤。

(D) 光カチオン性重合開始剤。

[0200] (A) 成分の重合体は、アクリル酸エステル系重合体であり、主鎖がリビングラジカル重合、好ましくは原子移動ラジカル重合により製造されることが好ましい。また、硬化物の強度向上、伸びの付与、作業性の向上などの観点から、アクリレートモノマーの添加が有効である。(B) 成分のエポキシ化合物および／あるいはオキセタン化合物は、硬化性の観点から芳香族環を有しないことが好ましい。(A)成分、(B)成分のバインダーとして、(E)構造中にエポキシ基と(メタ)アクリロイル基の両方を有する化合物を添加することで、強度や伸びを改善することができる。

実施例

[0201] 以下に、本発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

[0202] 下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布(重量平均分子量と数平均分子量の比)」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの(shodex GPC K-804; 昭和電工(株)製)、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

[0203] 下記実施例中、「平均末端(メタ)アクリロイル基数」は、「重合体1分子当たりに導入された(メタ)アクリロイル基数」であり、¹H NMR分析およびGPCにより求められた数平均分子量より算出した。

[0204] 下記実施例および比較例で作製した硬化性組成物の粘度および硬化物の機械物性は次の方法により評価した。

[粘度測定]

実施例および比較例で得られた硬化性組成物を、JIS K 7117-2に準拠し、E型粘度計((株)東京計器製; VISCONIC ED型)を使用し、測定温度23°C、3°コーンの条件で測定した。

[機械物性評価]

実施例および比較例で得られた硬化物を、JIS K 7113に準拠し、ダンベル状2

号形にて島津製作所製オートグラフAG-2000Aを用いて機械物性(30%伸張時のモジュラス(M30)、破断時の強度(T_b)および破断時の伸び(E_b))を測定した。

製造例1(アクリロイル基両末端ポリ(アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレート)の合成)

臭化第一銅を触媒、ペンタメチルジエチレントリアミンを配位子、ジエチル-2,5-ジブロモアジペートを開始剤として、アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレートをモル数で25/46/29の比率で重合し、数平均分子量16500、分子量分布1.13の末端臭素基ポリ(アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレート)を得た。

[0207] この重合体400gをN, N-ジメチルアセトアミド(400mL)に溶解させ、アクリル酸カリウム10.7gを加え、窒素雰囲気下、70°Cで6時間加熱攪拌し、アクリロイル基両末端ポリ(アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレート)(以下、重合体[1]という)の混合物を得た。この混合液中のN, N-ジメチルアセトアミドを減圧留去したのち、残渣にトルエンを加えて、不溶分を濾過により除去した。濾液のトルエンを減圧留去して、重合体[1]を精製した。

[0208] 精製後のアクリロイル基両末端重合体[1]の数平均分子量は16900、分子量分布は1.14、平均末端アクリロイル基数は1.8(すなわち、末端へのアクリロイル基の導入率は90%)であった。

製造例2(アクリロイル基片末端ポリ(アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレート)の合成)

臭化第一銅を触媒、ペンタメチルジエチレントリアミンを配位子、2-ブロモブチル酸エチルを開始剤として、アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレートをモル数で25/46/29の比率で重合し、数平均分子量3700、分子量分布1.14の片末端臭素基ポリ(アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレート)を得た。

[0209] この重合体1050gをN, N-ジメチルアセトアミド(1050g)に溶解させ、アクリル酸カリウム56.2gを加え、窒素雰囲気下、70°Cで4時間加熱攪拌し、アクリロイル基片末端ポリ(アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレート)(以

下、重合体[2]という)の混合物を得た。この混合液中のN, N-ジメチルアセトアミドを減圧留去したのち、残渣にトルエンを加えて、不溶分を濾過により除去した。濾液のトルエンを減圧留去して、重合体[2]を精製した。

- [0210] 精製後のアクリロイル基片末端重合体[2](ラジカル重合性の基を有するオリゴマー)の数平均分子量は3800、分子量分布は1. 15、平均末端アクリロイル基数は1. 0(すなわち、末端へのアクリロイル基の導入率はほぼ100%)であった。

実施例1

製造例1で得られた重合体[1]100部に対し、2, 2-ジエトキシアセトフェノン0. 2部、エポライト4000(水添型ビスフェノールA型エポキシ樹脂、共栄社化学(株)製)30部、オプトマーSP172(光カチオン重合開始剤、旭電化工業(株)製)1. 5部(エポライト4000に対して5部)、Irganox1010(ペンタエリスリトルテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チバスペシャリティケミカルズ社製)1部を加え、充分に混合して硬化性組成物を得た。

- [0211] ついで、得られた硬化性組成物を、メタルハライドランプ(80W/cm、照射距離15cm、ベルトスピード1. 0m/分)に表裏各々5回通して光照射を行ない、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

- [0212] 得られた硬化性組成物の粘度および硬化物の機械物性を測定し、結果をそれぞれ表1および表2に示した。

実施例2

製造例1で得られた重合体[1]100部に対し、2, 2-ジエトキシアセトフェノン0. 2部、エポライト4000の50部、オプトマーSP172の2. 5部(エポライト4000に対して5部)、Irganox1010の1部を加え、充分に混合して硬化性組成物を得た。

- [0213] ついで、得られた硬化性組成物を、メタルハライドランプ(80W/cm、照射距離15cm、ベルトスピード1. 0m/分)に表裏各々5回通して光照射を行ない、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

- [0214] 得られた硬化性組成物の粘度および硬化物の機械物性を測定し、結果をそれぞれ表1および表2に示した。

実施例3

製造例1で得られた重合体[1]100部に対し、2, 2-ジエトキシアセトフェノン0. 2部、エポライト4000の70部、オプトマーSP172の3. 5部(エポライト4000に対して5部)、Irganox1010の1部を加え、充分に混合して硬化性組成物を得た。

[0215] ついで得られた硬化性組成物を、メタルハライドランプ(80W/cm、照射距離15cm、ベルトスピード1. 0m/分)に表裏各々5回通して光照射を行ない、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

[0216] 得られた硬化性組成物の粘度および硬化物の機械物性を測定し、結果をそれぞれ表1および表2に示した。

実施例4

製造例1で得られた重合体[1]100部に対し、2, 2-ジエトキシアセトフェノン0. 2部、エポライト4000の100部、オプトマーSP172の5部(エポライト4000に対して5部)、Irganox1010の1部を加え、充分に混合して硬化性組成物を得た。

[0217] ついで、得られた硬化性組成物を、メタルハライドランプ(80W/cm、照射距離15cm、ベルトスピード1. 0m/分)に表裏各々5回通して光照射を行ない、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

[0218] 得られた硬化性組成物の粘度および硬化物の機械物性を測定し、結果をそれぞれ表1および表2に示した。

実施例5

製造例1で得られた重合体[1]100部に対し、ビスコートV # 155(大阪有機化学工業(株)製、多官能モノマー、シクロヘキシリアルアクリレート)10部、2, 2-ジエトキシアセトフェノン0. 24部、エポライト4000の70部、オプトマーSP172の3. 5部(エポライト4000に対して5部)、Irganox1010の1部を加え、充分に混合して硬化性組成物を得た。

[0219] ついで、得られた硬化性組成物を、メタルハライドランプ(80W/cm、照射距離15cm、ベルトスピード1. 0m/分)に表裏各々5回通して光照射を行ない、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

[0220] 得られた硬化性組成物の粘度および硬化物の機械物性を測定し、結果をそれぞれ表1および表2に示した。

実施例6

製造例1で得られた重合体[1]100部に対し、製造例2で得られた重合体[2]50部、2, 2-ジエトキシアセトフェノン0. 3部、エポライト4000の70部、オプトマーSP172の3. 5部(エポライト4000に対して5部)、Irganox1010の1部を加え、充分に混合して硬化性組成物を得た。

[0221] ついで、得られた硬化性組成物を、メタルハライドランプ(80W/cm、照射距離15cm、ベルトスピード1. 0m/分)に表裏各々5回通して光照射を行ない、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

[0222] 得られた硬化性組成物の粘度および硬化物の機械物性を測定し、結果をそれぞれ表1および表2に示した。

実施例7

製造例1で得られた重合体[1]100部に対し、グリシンジルメタクリレート5部、2, 2-ジエトキシアセトフェノン0. 2部、エポライト4000の50部、オプトマーSP172の2. 5部(エポライト4000に対して5部)、Irganox1010の1部を加え、充分に混合して硬化性組成物を得た。

[0223] ついで、得られた硬化性組成物を、メタルハライドランプ(80W/cm、照射距離15cm、ベルトスピード1. 0m/分)に表裏各々5回通して光照射を行ない、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

[0224] 得られた硬化性組成物の粘度および硬化物の機械物性を測定し、結果をそれぞれ表1および表2に示した。

比較例1

製造例1で得られた重合体[1]100部に対し、2, 2-ジエトキシアセトフェノン0. 20部、Irganox1010の1. 0部を加え、充分に混合して硬化性組成物を得た。この組成物の室温での粘度は510Pa·sであり、混合や流し込みなどの作業性がわるかった。

[0225] ついで、得られた硬化性組成物を、メタルハライドランプ(80W/cm、照射距離15cm、ベルトスピード1. 0m/分)に3回通して光照射を行ない、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

[0226] 得られた硬化物の機械物性を測定し、結果を表2に示す。

[0227] なお、組成物の粘度は表1に示す。

[0228] [表1]

実施例／ 比較例		粘度(23℃) [Pa・s]
実 施 例	1	150
	2	91
	3	65
	4	43
	5	20
	6	32
	7	62
比較例 1		510

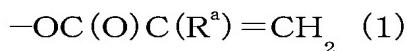
[0229] [表2]

実施例／比較例		M30(MPa)	T _b (MPa)	E _b (%)
実 施 例	1	0.52	0.94	52
	2	1.09	1.79	49
	3	1.80	2.47	41
	4	4.39	5.33	37
	5	1.72	3.15	55
	6	1.51	2.00	42
	7	2.41	5.25	70
比較例 1		0.26	0.48	59

請求の範囲

[1] 下記(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分を必須成分とすることを特徴とする光ラジカル硬化／光カチオン硬化併用硬化性組成物。

(A)一般式(1)：



(式中、R^aは水素原子または炭素数1～20の有機基を表わす)

で表わされる基を1分子あたり2個以上有し、かつ、前記一般式(1)で表される基を1個以上の分子末端に有するビニル系重合体。

(B)エポキシ化合物および／またはオキセタン化合物。

(C)光ラジカル性重合開始剤。

(D)光カチオン性重合開始剤。

[2] (A)成分の主鎖を構成するビニル系モノマーは、(メタ)アクリル系モノマーを主成分とする請求の範囲第1項に記載の硬化性組成物。

[3] (A)成分の主鎖を構成するビニル系モノマーは、アクリル酸エステル系モノマー主成分とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の硬化性組成物。

[4] (A)成分の主鎖を構成するビニル系モノマーは、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルおよび2-メトキシエチルアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも2つを含む請求の範囲第1項～第3項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

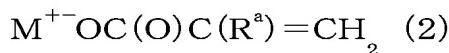
[5] R^aが水素原子または炭素数1～20の炭化水素基である請求の範囲第1項～第4項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[6] R^aが水素原子またはメチル基である請求の範囲第5項に記載の硬化性組成物。

[7] (A)成分が、

分子末端にハロゲン基を有するビニル系重合体に、

一般式(2)：



(式中、R^aは水素原子または炭素数1～20の有機基、M⁺はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオンを表わす)

で示される化合物を反応させること

により製造される請求の範囲第1項ー第6項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

。

[8] 分子末端にハロゲン基を有するビニル系重合体が、一般式(3)：



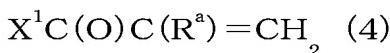
(式中、 R^1 、 R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表わす)

で示される基を有する請求の範囲第7項に記載の硬化性組成物。

[9] (A)成分が、

分子末端に水酸基を有するビニル系重合体に、

一般式(4)：



(式中、 R^{a} は水素原子または炭素数1ー20の有機基、 X^1 は塩素原子、臭素原子または水酸基を表わす)

で示される化合物を反応させること

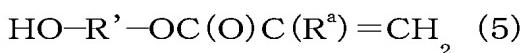
により製造される請求の範囲第1項ー第6項のいずれか一項に記載の硬化性組成物

。

[10] (A)成分が、

(1)分子末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、

(2)残存イソシアネート基と一般式(5)：



(式中、 R^{a} は水素原子または炭素数1ー20の有機基、 R' は炭素数2ー20の2価の有機基を表わす)

で示される化合物と反応させること

により製造される請求の範囲第1項ー第6項のいずれか一項に記載の硬化性組成物

。

[11] (A)成分の主鎖が、ビニル系モノマーのリビングラジカル重合により製造される請求の範囲第1項ー第10項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

- [12] リビングラジカル重合が原子移動ラジカル重合である請求の範囲第11項に記載の硬化性組成物。
- [13] 原子移動ラジカル重合の触媒である遷移金属錯体が、銅、ニッケル、ルテニウムまたは鉄の錯体より選ばれる請求の範囲第12項に記載の硬化性組成物。
- [14] 遷移金属錯体が銅の錯体である請求の範囲第13項に記載の硬化性組成物。
- [15] (A)成分の主鎖が、連鎖移動剤を用いたビニル系モノマーの重合により製造される請求の範囲第1項～第10項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [16] (A)成分の数平均分子量が3000以上である請求の範囲第1項～第15項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [17] (A)成分のビニル系重合体が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比の値が1.8未満である請求の範囲第1項～第16項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [18] 更に、ラジカル重合性の基を有する、モノマーおよび／またはオリゴマーを含有する請求の範囲第1項～第17項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [19] 更に、アニオン重合性の基を有する、モノマーおよび／またはオリゴマーを含有する請求の範囲第1項～第18項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [20] (メタ)アクリロイル系基を有する、モノマーおよび／またはオリゴマーを含有する請求の範囲第18項または第19項に記載の硬化性組成物。
- [21] (メタ)アクリロイル系基を有し、さらに数平均分子量が5000以下である、モノマーおよび／またはオリゴマーを含有する請求の範囲第20項に記載の硬化性組成物。
- [22] (B)成分のエポキシ化合物および／またはオキセタン化合物が芳香環を有さない請求の範囲第1項～第21項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [23] 更に(E)分子中にエポキシ基および(メタ)アクリロイル系基を有する化合物を含有する請求の範囲第1項～第22項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [24] (E)成分がグリシジルメタクリレートである請求の範囲第23項に記載の硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L63/00, C08F4/40, 8/00, C08L71/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L63/00-63/10, C08F4/40, 8/00-8/50, C08L71/02-71/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-309944 A (Ajinomoto Co., Inc.), 02 December, 1997 (02.12.97),	1-10, 16, 18-23
Y	Full text (Family: none)	1-24
Y	JP 2001-55551 A (Kaneka Corp.), 27 February, 2001 (27.02.01), Full text & EP 1059308 A1	1-24
Y	JP 8-277385 A (Toa Gosei Co., Ltd.), 22 October, 1996 (22.10.96), Full text (Family: none)	1-24

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 May, 2005 (31.05.05)Date of mailing of the international search report
14 June, 2005 (14.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005510

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-213204 A (Toa Gosei Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Full text (Family: none)	1-24
Y	WO 2000/46315 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 August, 2000 (10.08.00), Full text & JP 2000-597378 A	1-24
A	JP 1-197520 A (Hitachi, Ltd.), 09 August, 1989 (09.08.89), Full text (Family: none)	1-24
A	JP 2001-83531 A (Kabushiki Kaisha Advanced Display), 30 March, 2001 (30.03.01), Full text (Family: none)	1-24

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I.P.C.））

Int.Cl.⁷ C08L63/00, C08F4/40, 8/00, C08L71/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I.P.C.））

Int.Cl.⁷ C08L63/00-63/10, C08F4/40, 8/00-8/50, C08L71/02-71/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 9-309944 A (味の素株式会社) 1997.12.02, 全文 (ファミリーなし)	1-10, 16, 18-2 3
Y	J P 2001-55551 A (鐘淵化学工業株式会社) 2001.02.27, 全文 & EP 1059308 A1	1-24

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.05.2005

国際調査報告の発送日

14.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

4 J 9843

加賀 直人

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C(続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	J P 8-277385 A (東亞合成株式会社) 1996.10.22, 全文 (ファミリーなし)	1-24
Y	J P 2003-213204 A (東亞合成株式会社) 2003.07.30, 全文 (ファミリーなし)	1-24
Y	WO 2000/46315 A1 (日立化成工業株式会社) 2000.08.10, 全文& J P 2000-597378 A	1-24
A	J P 1-197520 A (株式会社日立製作所) 1989.08.09, 全文 (ファミリーなし)	1-24
A	J P 2001-83531 A (株式会社アドバンスト・ディスプレイ) 2001.03.30, 全文 (ファミリーなし)	1-24